

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 3 · SEITE 413–836

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, IX¹⁾

Darstellung, Eigenschaften, Kristallstruktur und Stabilität von Manganacycloalkanen unterschiedlicher Ringgröße

Ekkehard Lindner, Hans-Jürgen Eberle und Sigurd Hoehne*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 19. Mai 1980

Die vier- bis achtgliedrigen Manganacycloalkane $(OC)_4MnPR_2O[CH_2]_n$ (**1–5a, b**) erhält man durch Umsetzung der bifunktionellen Anionen $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ mit Dichlormethan ($n = 1$) bzw. den Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) $X[CH_2]_nX$ ($n = 2–5$). Während die Manganacyclobutane **1a, b** trotz Ringspannung beständig sind, wird die Grenze der Stabilität bei **5b** unter α -C–C-Bindungsbruch überschritten. Für die mit zunehmender Ringgröße abnehmende Stabilität sind unter anderem der zunehmende Mn–C–El-Winkel und Mn–C-Abstand verantwortlich. **1b, 4b** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. **1b** reagiert mit CO unter Lösung der Mn–P-Bindung und intramolekularer Umlagerung zu dem Ringöffnungsprodukt $(OC)_3Mn-CH_2-P(O)Ph_2$ (**6b**).

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, IX¹⁾

Preparation, Properties, Crystal Structure, and Stability of Manganacycloalkanes with Different Ring Size

The four- to eight-membered manganacycloalkanes $(OC)_4MnPR_2O[CH_2]_n$ (**1–5a, b**) are obtained by the reaction of the bifunctional anions $[(CO)_4MnPR_2O]^{2-}$ with dichloromethane ($n = 1$) and the alkanediylobis(trifluoromethanesulfonates) $X[CH_2]_nX$ ($n = 2–5$), respectively. While the manganacyclobutanes **1a, b** are stable in spite of their ring strain, the limit of stability is passed over for **5b** under α -C–C bond cleavage. For the decreasing stability with increasing ring

Chem. Ber. **114**, 413–422 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009–2940/81/0202–0413 \$ 02.50/0

size, among other things, the increasing Mn – C – El angle and Mn – C distance are responsible. **1b**, **4b** give monoclinic crystals which belong to the space group $P2_1/c$ with $Z = 4$. **1b** reacts with CO under cleavage of the Mn – P bond and intramolecular change to give the ring opening product $(OC)_5Mn - CH_2 - P(O)Ph_2$ (**6b**).

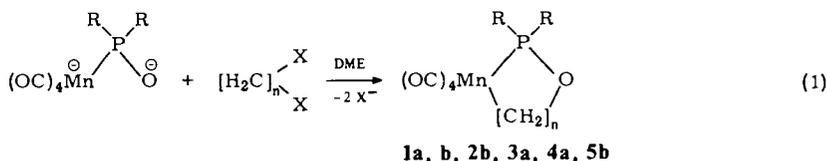
Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen nehmen in der organischen Synthese einen immer breiteren Raum ein²⁻⁶. In diesem Zusammenhang kommt den Metallacycloalkanen eine besondere Bedeutung zu, da sie als reaktive Zwischenstufen bei [2 + 2]-Cycloadditionen⁷, Valenzisomerisierungen⁸, Olefin-Oligomerisierungen⁹ und Metathesereaktionen^{10,11} auftreten. Schrock et al.^{4,12} konnten am Beispiel einer selektiven Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten zeigen, daß Tantalacyclopentane eine Schlüssel-funktion für diesen katalytischen Prozeß darstellen. Während der Zerfall dieser Heterocyclen durch einen Wasserstoff-Transfer eingeleitet wird, zersetzen sich die von Grubbs et al.¹³ erhaltenen nickelhaltigen Cycloaliphaten unter Spaltung von C – C-Bindungen zu gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Neben der β -Wasserstoff-Eliminierung ist ein weiterer wesentlicher Faktor für den Abbau von Metallacycloalkanen zweifelsohne die Ringspannung und damit die Ringgröße. So beobachteten Diversi, Ingrosso und Lucherini¹⁴ speziell bei fünfgliedrigen Rhodacycloalkanen die Spaltung einer C – C-Bindung unter Bildung von Ethen. Um die Stabilitätsverhältnisse bei den von uns erstmals beschriebenen Manganacycloalkanen^{1,15-17} zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit möglichst kleine und große Ringsysteme synthetisiert und, soweit möglich, ihre Kristallstrukturen bestimmt und miteinander verglichen.

Resultate und Diskussion

Bei der Einwirkung von Dichlormethan auf die hochreaktiven Mangankomplexe $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ ¹⁸ ($R = CH_3, C_6H_5$) mit zwei nucleophilen Zentren in einem Gemisch aus 1,2-Dimethoxyethan (DME) und n-Heptan bzw. in DME bilden sich die farblosen, in organischen Solventien leicht löslichen Manganacyclobutan-Derivate **1a**, **b** [Gl. (1)]. Sie erweisen sich trotz der hohen Ringspannung thermisch als überraschend stabil. Die Mn – C-Bindung läßt sich mit CO oder SO₂ nicht spalten. Ein wesentlicher Grund für dieses Verhalten ist der –I-Effekt des der CH₂-Gruppe benachbarten Sauerstoffatoms, der einen Abzug von Elektronendichte von Mangan und Kohlenstoff bewirkt. Dies zeigt sich auch in einer Frequenzerhöhung der CO-Valenzschwingungen in den IR- und Raman-Spektren von **1a**, **b** (vgl. Tab. 1), der im Vergleich zu anderen Manganacycloalkanen verkürzten Mn – C-Bindung¹⁵⁻¹⁷ (vgl. Tab. 4) und an der auffallenden Tieffeldverschiebung der Signale der CH₂-Protonen in den ¹H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2). Unter energischen Bedingungen nimmt **1b** unter Spaltung der Mn – P-Bindung und intramolekularer Umlagerung des primär gebildeten Phosphinites $(OC)_5MnCH_2OPPh_2$ zu $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ (**6b**) CO auf [Gl. (2)]. **6b** ist ein an der Methylgruppe phosphoryliertes Pentacarbonylmethylmangan, welches sich nur in polaren Kohlenwasserstoffen befriedigend löst.

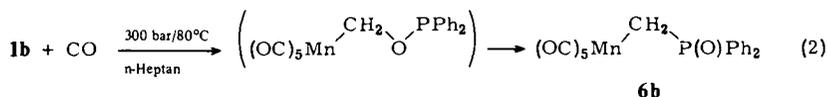
Die Umsetzung von $[(OC)_4MnPPPh_2O]^{2-}$ mit Ethandiylobis(trifluormethansulfonat) liefert den fünfgliedrigen Metallacyclus **2b** nur in äußerst geringen Ausbeuten. Ursache hierfür ist die gegenüber anderen Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) erhöhte Sta-

bilität von $[-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3]_2$ ¹⁹, welche den für den erfolgreichen Ringschluß notwendigen Pseudosynchronmechanismus^{16,17} erschwert. Dadurch kommt es zu einer β -Wasserstoffübertragung und sonstigen Zersetzungsreaktionen²⁰. Ethandiyl-Derivate mit anderen Substituenten als CF_3SO_3 in 1,2-Position führten ebensowenig zu einem größeren Erfolg. **2b** ließ sich anhand seines charakteristischen IR-Spektrums im 5μ -Bereich durch Vergleich mit den Manganacycloalkanen **3b**, **4b**¹⁶⁻¹⁷) jedoch eindeutig identifizieren.



$n = 1$: X = Cl
 $n = 2-5$: X = OSO_2CF_3

R ⁿ	1	2	3	4	5
CH ₃	1a		3a	4a	
Ph	1b	2b	3b ^{16,17)}	4b ^{16,17)}	5b



Die Manganacyclohexan- und -heptan-Derivate **3a** und **4a** sind analog den schon bekannten Verbindungen **3b**, **4b**¹⁶⁻¹⁷) aus $[(\text{OC})_4\text{MnP}(\text{CH}_3)_2\text{O}]^{2-}$ und den Alkandiylbis-(trifluormethansulfonaten) $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ bzw. $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ in DME zugänglich [Gl. (1)]. Bei 20°C sind **3a**, **4a** farblose, im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten, deren Eigenschaften mit **3b**, **4b**¹⁶⁻¹⁷) in jeder Hinsicht vergleichbar sind.

Durch Reaktion von $[(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ wurde schließlich auch versucht, den achtgliedrigen Heterocycloaliphaten **5b** darzustellen. Hier stößt man an die Grenze der Stabilität, die Existenz von **5b** wurde jedoch massenspektroskopisch bewiesen. Schon unterhalb 0°C erfolgt rasche Zersetzung unter Bildung von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_2\text{OCH}_3$ ¹⁸) und wahrscheinlich ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Auftreten von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_2\text{OCH}_3$ spricht für eine Spaltung der α -C-C-Bindung in **5b**^{13,14}).

Die IR- und Raman-Spektren der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloaliphaten **1a, b, 2b** und **3a, b, 4a, b** sind im 5μ -Bereich durch je vier scharfe Absorptionen charakterisiert, die für *cis*-ständige CO-Gruppen sprechen (vgl. Tab. 1). Im Spektrum von **6b** treten infolge der Erniedrigung der C_{4v} -Symmetrie fünf CO-Banden auf²¹). Die antisymmetrischen P-O-C-Valenzschwingungen werden oberhalb 1000 cm^{-1} zugeordnet. Lediglich bei **1a, b** erscheint $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-C})$ infolge der Winkeldeformation langwellig verschoben bei 858 bzw. 867 cm^{-1} .

In den ¹H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) der Manganacycloalkane **1a, b** und **3a, 4a** sind die Signale aller metall- und sauerstoffbenachbarten Methylenprotonen durch ³¹P-Kopplung zusätzlich aufgespalten. Die CH₂-Resonanzen der Cyclobutan-Derivate **1a, b** erscheinen bei auffallend tiefem Feld, die geringen Kopplungskonstanten ³J_{HP}

sind auf die starke Deformation der Bindungswinkel zurückzuführen²²⁾. Im Sechs- und Siebenring **3a**, **4a** sind für die außenständigen Methylenprotonen Sextetts und für die mittelständigen Nonetts zu erwarten. Tatsächlich findet man bei **3a** zwei Sextetts und ein Multipllett, während **4a** ein Sextett und infolge gleicher Kopplungskonstanten drei Pseudoquintetts aufweist.

Tab. 1. $\nu(\text{C}-\text{O})$ -, $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ - und $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Schwingungen (cm^{-1}) in den IR- und Raman-Spektren der Manganacycloalkane **1-6**

1a		1b		2b	3a	Zuordnung
IR	IR	Raman ^{d)}	IR	IR	IR	
2066 m ^{a)}	2070 m ^{a)}	2064 st	2062 m ^{a)}	2058 m-st ^{a)}		$\nu(\text{C}-\text{O})$
1994 m-st	1996 m-st	1990 st-sst	1995 st	1992 st		
1974 sst	1985 sst	1968 st-sst	1976 sst	1970 sst		
1963 st-sst	1961 st	1930 st	1944 st	1945 st-sst		
858 m ^{b,c)}	867 m ^{c)}			1025 m ^{e)}		$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$

3b		4a		4b		6b	Zuordnung
IR ^{16,17)}	Raman ^{d)}	IR	IR ^{16,17)}	Raman ^{d)}	IR		
2061 m-st ^{a)}	2051 m	2057 m-st ^{a)}	2059 m ^{a)}	2048 m	2120 s-m ^{a)}		$\nu(\text{C}-\text{O})$
1994 st	1980 m	1991 st	1995 st	1980 m	2066 s-m		
1977 sst	1962 m-st	1966 sst	1973 sst	1956 m-st	2028 sst		
1946 st	1920 st	1942 st-sst	1943 st	1917 m-st	2022 sst		
					1997 st		
1020 m ^{c)}	1030 m	1020 s ^{c)}	1013 s ^{c)}	1028 m	1170 m ^{c)}		$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ $\nu(\text{P}=\text{O})$

a) In n-Hexan. - b) + $(\text{CH}_2)_2$. - c) In KBr. - d) Festkörper. - e) Film.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Manganacycloalkane **1a**, **b**, **3a**, **4a** (in C_6D_6) und von **6b** (in CDCl_3)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
1a	4.37 (d)	$\text{CH}_2\text{OP}/\text{CH}_2\text{MnP}$	$^3J_{\text{HP}} = 5.9$	
	1.07 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 8.5$	
1b	4.80 (d)	$\text{CH}_2\text{OP}/\text{CH}_2\text{MnP}$	$^3J_{\text{HP}} = 5.7$	
3a	3.40 (d, t)	POCH_2CH_2	$^3J_{\text{HP}} = 15.2$	
	1.70 (m)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$		
	1.21 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 6.8$	
4a	0.88 (t, d)	$\text{PMnCH}_2\text{CH}_2$	$^3J_{\text{HH}} = 6.2$	$^3J_{\text{HP}} = 2.9$ $^3J_{\text{HH}} = 5.6$
	3.58 (d, t)	POCH_2CH_2	$^3J_{\text{HP}} = 17.3$	
	2.02 (q)	$\text{MnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$^3J_{\text{HH}} = 5.6$	
	1.39 (q)	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$^3J_{\text{HH}} = 5.6$	
	1.25 (d)	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^2J_{\text{HP}} = 6.8$	
6b	1.02 (q)	$\text{PMnCH}_2\text{CH}_2$	$^3J_{\text{HH}} = 5.0$	$^3J_{\text{HP}} = 5.0$
	1.19 (d)	CH_2P	$^2J_{\text{HP}} = 7.5$	

Diskussion der Strukturen von **1b**, **4b**

1b, **4b** bestehen aus je einem $(OC)_4Mn$ -Rest, an den eine $P(C_6H_5)_2O$ -Gruppe gebunden ist. Geschlossen werden der Vier- und Siebenring durch aliphatische C-Atome (vgl. Abb. 1). Da die Summe der Ringwinkel in **1b**, welche gegenüber den einzelnen Koordinationspolyedern stark verkleinert sind (vgl. Tab. 3) – dies gilt insbesondere für diejenigen an P(2) und Mn(3) –, 357° beträgt, ist dieser Heterocyclus mit einem Interplanarwinkel von 175° fast eben.

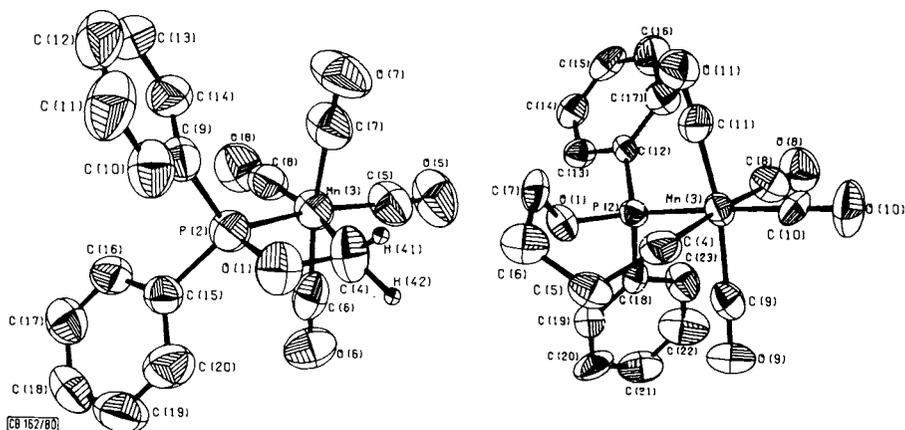


Abb. 1. ORTEP-Bilder von $(OC)_4MnPPh_2OCH_2$ (**1b**) (links) und $(OC)_4MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2$ (**4b**) (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Im Manganacycloheptan **4b** befinden sich die Atome O(1), P(2), Mn(3) und C(6) fast in einer Ebene. Die übrigen Ringatome vermeiden eine weitere Vergrößerung ihrer Bindungswinkel dadurch, daß C(4) und C(5) um 33 bzw. 99 pm nach unten und C(7) mit 85 pm Abstand nach oben von dieser Ebene abweichen. Die Mn(3)–C(8)-Abstände der zur Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindung *trans*-ständigen CO-Gruppen in **1b**, **4b** sind erwartungsgemäß kürzer als diejenigen zu den anderen CO-Liganden. Die Mn–CO-Bindungslängen der axialen, in Richtung zu den Heterocycloaliphaten abgewinkelten, um zwei gleiche d_{π} -Orbitale konkurrierenden CO-Moleküle sind vergleichbar mit den Abständen der zum Phosphor *trans*-ständigen Mn–CO-Anordnungen^{23,24}.

Stellt man die Kristallstrukturen der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane gegenüber, so fällt auf, daß die Mn–C-Abstände mit zunehmender Ringgröße ansteigen (vgl. Tab. 4). Den kleinsten Abstand findet man für **1b**. Im Manganacyclopentan $(OC)_4MnPPh_2CH_2[CH_2]_n$ ($n = 2$)¹⁵ ist dieser bereits mit demjenigen in Pentacarbonylmethylmangan²⁵ zu vergleichen. Im gleichen Sinne beobachtet man auch eine Zunahme der Reaktivität der Mn–C-Bindung, in die sich bei Manganacyclopentan^{15,26}, -hexan (**3b**) oder -heptan (**4b**)^{16,17} im Gegensatz zu **1b** ohne weiteres SO_2 oder CO einschließen läßt. Neben der β -Wasserstoff-Eliminierung ist für die abnehmende thermi-

sche Stabilität bei zunehmender Ringgröße auch der Winkel Mn-C-El (vgl. Tab. 4) verantwortlich, der mit wachsendem n größer wird. **5b** ist bereits so instabil, daß bei 0°C unter α -C-C-Spaltung Zersetzung eintritt. Offensichtlich wird bei sp^3 -hybridisierten C-Atomen eine Verkleinerung des Tetraederwinkels eher hingegenommen als eine derartige Aufweitung.

Tab. 3. Einige Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **1b**, **4b**. (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Bindung	<u>1b</u>	<u>4b</u>	Bindung	<u>1b</u>	<u>4b</u>
O(1)-P(2)	159,9(5)	160,4(7)	Mn(3)-C(10)		179,3(14)
P(2)-Mn(3)	223,7(2)	228,8(4)	Mn(3)-C(11)		181,8(15)
Mn(3)-C(4)	211,0(8)	223,5(11)	C(5)-O(5)	113,6(12)	
C(4)-O(1)	153,2(11)		C(5)-O(6)	113,4(11)	
C(4)-C(5)		154,7(17)	C(7)-O(7)	111,9(11)	
C(5)-C(6)		153,2(19)	C(8)-O(8)	116,0(10)	114,7(15)
C(6)-C(7)		149,3(20)	C(9)-O(9)		114,9(19)
C(7)-O(1)		142,9(13)	C(10)-O(10)		115,8(16)
Mn(3)-C(5)	183,0(10)		C(11)-O(11)		113,5(17)
Mn(3)-C(6)	185,5(9)		P(2)-C(9)	181,3(8)	
Mn(3)-C(7)	184,9(9)		P(2)-C(15)	182,2(7)	
Mn(3)-C(8)	179,8(8)	180,2(12)	P(2)-C(12)		182,7(9)
Mn(3)-C(9)		182,5(15)	P(2)-C(18)		182,3(9)

Winkel	<u>1b</u>	<u>4b</u>	Winkel	<u>1b</u>	<u>4b</u>
C(4)-O(1)-P(2)	98,5(4)		C(8)-Mn(3)-C(6)	95,0(3)	
C(7)-O(1)-P(2)		122,4(7)	C(8)-Mn(3)-C(7)	96,5(4)	
O(1)-P(2)-Mn(3)	94,0(2)	118,1(3)	C(9)-Mn(3)-P(2)		88,3(4)
C(9)-P(2)-Mn(3)	122,1(3)		C(9)-Mn(3)-C(4)		81,0(5)
C(9)-P(2)-O(1)	106,2(3)		C(9)-Mn(3)-C(8)		97,8(6)
C(15)-P(2)-Mn(3)	122,9(3)		C(10)-Mn(3)-P(2)		178,1(5)
C(15)-P(2)-O(1)	105,6(3)		C(10)-Mn(3)-C(4)		82,4(5)
C(15)-P(2)-C(9)	103,2(4)		C(10)-Mn(3)-C(8)		91,3(6)
C(12)-P(2)-Mn(3)		117,7(3)	C(10)-Mn(3)-C(9)		90,8(6)
C(12)-P(2)-O(1)		101,8(4)	C(11)-Mn(3)-P(2)		90,9(4)
C(18)-P(2)-Mn(3)		115,0(3)	C(11)-Mn(3)-C(4)		84,7(5)
C(18)-P(2)-O(1)		98,5(4)	C(11)-Mn(3)-C(8)		96,7(6)
C(18)-P(2)-C(12)		102,8(4)	C(11)-Mn(3)-C(9)		165,5(6)
P(2)-Mn(3)-C(4)	66,1(3)	95,9(3)	C(11)-Mn(3)-C(10)		89,6(6)
C(5)-Mn(3)-P(2)	163,4(3)		Mn(3)-C(4)-O(1)	101,2(4)	
C(5)-Mn(3)-C(4)	97,3(4)		Mn(3)-C(4)-C(5)		120,0(8)
C(6)-Mn(3)-P(2)	89,5(3)		C(4)-C(5)-C(6)		115,0(12)
C(6)-Mn(3)-C(4)	82,8(4)		C(5)-C(6)-C(7)		114,2(10)
C(6)-Mn(3)-C(5)	88,3(4)		C(6)-C(7)-O(1)		109,4(11)
C(7)-Mn(3)-P(2)	89,8(3)		Mn(3)-C(5)-O(5)	178,0(8)	
C(7)-Mn(3)-C(4)	86,4(4)		Mn(3)-C(5)-O(6)	176,3(6)	
C(7)-Mn(3)-C(5)	89,1(4)		Mn(3)-C(7)-O(7)	176,9(7)	
C(7)-Mn(3)-C(6)	168,5(3)		Mn(3)-C(5)-O(8)	176,7(8)	179,4(12)
C(8)-Mn(3)-P(2)	98,9(3)	90,5(4)	Mn(3)-C(5)-O(9)		175,1(11)
C(8)-Mn(3)-C(4)	164,8(4)	173,5(5)	Mn(3)-C(10)-O(10)		178,0(10)
C(8)-Mn(3)-C(5)	97,7(4)		Mn(3)-C(11)-O(11)		175,8(12)

CB 162/80 Tab.3

Tab. 4. Mn – C-Abstände [pm] und Mn – C – El-Bindungswinkel [°] in den Manganacycloalkanen $(OC)_4MnPPh_2O[CH_2]_n$ (**1b**, **3b**^{16,17}), **4b**) ($n = 1, 3, 4$) und $(OC)_4MnPPh_2CH_2[CH_2]_n$ ($n = 2$)¹⁵

n	d (Mn – C)	∠ Mn – C – El
1	211.0	101.2
2	216.1	111.7
3	221.0	118.7
4	223.5	120.0

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft und der Schering AG für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Manganacycloalkane erfolgte unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases wurde eine Cr^{II} -Oberflächenverbindung auf Kieselgel verwendet²⁷. Alle übrigen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (vor jedem Reaktionsschritt frisch über $LiAlH_4$ destilliert) und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Beckman IR 12; Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon-Laser, Erregerlinie 514.5 nm, Energie 300 mW; Coherent Radiation Krypton-Laser, Erregerlinie 647.1 nm, Energie 300 mW). – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 80 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische $Cu-K_{\alpha}$ - (**1b**) bzw. $Mo-K_{\alpha}$ - (**4b**) Strahlung).

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan (**1a**): Eine Lösung von $[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]^{2-}$, welche durch Reduktion von 375 mg (1.15 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) gemäß Lit.¹⁸ dargestellt wurde, wird bei 20 °C zu einer solchen von 390 mg (4.50 mmol) CH_2Cl_2 in 40 ml n-Heptan getropft. Nach 12 h wird das Solvensgemisch filtriert (D3) und i. Hochvak. abgezogen. Aus dem Rückstand sublimiert **1a** i. Hochvak. in Form von farblosen Kristallen. Ausb. 86 mg (29%), Schmp. 63 °C. – MS (70 eV): $m/e = 258$ (52%, M^+).

$C_7H_8MnO_5P$ (258.1) Ber. C 32.59 H 3.12 Mn 21.29 Gef. C 32.73 H 2.85 Mn 21.04

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Verbindungen **1b**, **2b**, **3a**, **4a**: Eine Lösung von 1.0 – 1.5 mmol $[(OC)_4MnP(R_2O)]^{2-}$ ¹⁸ in 50 ml DME tropft man bei 20 °C zu einer solchen von 4.0 mmol CH_2Cl_2 bzw. 1.0 – 1.5 mmol $[CH_2]_n(OSO_2CF_3)_2$ ($n = 2 - 4$) in 30 ml DME. Nach 1 h (**1b** nach 12 h) wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 40 ml n-Heptan extrahiert und die Lösung filtriert (D3). **1b** kristallisiert beim Abkühlen der n-Heptan-Lösung auf – 50 °C nach 12 h; **2b** und **3a**, **4a** erhält man nach Entfernen des Solvens i. Vak. durch Sublimation bei 100 °C [**2b**] bzw. 20 °C [**3a**, **4a**].

2. *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan (1b)*: Einwaage 656 mg (1.46 mmol) $(OC)_4BrMnP(C_6H_5)_2OH$ und 510 mg (6.0 mmol) CH_2Cl_2 . Ausb. 163 mg (34%), Zers.-P. 78°C. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF): $\delta = 118.1$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 382$ (10.5%, M^+).

$C_{17}H_{12}MnO_3P$ (382.2) Ber. C 53.43 H 3.16 Mn 14.37 Gef. C 53.20 H 3.22 Mn 14.18

3. *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan (2b)*: Einwaage 480 mg (1.08 mmol) $(OC)_4BrMnP(C_6H_5)_2OH$ und 350 mg (1.08 mmol) $(-CH_2OSO_2CF_3)_2$. Ausb. < 0.1%. **2b** wurde IR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab. 1).

4. *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan (3a)*: Einwaage 340 mg (1.05 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 357 mg (1.05 mmol) $CH_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$. Bei der Sublimation bei 20°C i. Hochvak. scheiden sich an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger farblose Kristalle ab. Ausb. 170 mg (59%), Schmp. 19°C. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF): $\delta = 154.5$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 286$ (7.0%, M^+).

$C_9H_{12}MnO_3P$ (286.1) Ber. C 37.78 H 4.23 Mn 19.20 Gef. C 37.33 H 3.98 Mn 19.01

5. *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan (4a)*: Einwaage 373 mg (1.15 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 407 mg (1.15 mmol) $(-CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$. Sublimation entspr. **3a** ergibt farblose Kristalle. Ausb. 185 mg (62%), Schmp. 16°C. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF): $\delta = 163.9$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 300$ (7.8%, M^+).

$C_{10}H_{14}MnO_3P$ (300.1) Ber. C 40.02 H 4.70 Mn 18.30 Gef. C 39.73 H 4.75 Mn 18.21

6. *3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclooctan (5b)*: Eine Lösung von 1.1 mmol $[(OC)_4MnP(C_6H_5)_2O]^{2-}$ [aus 495 mg $(OC)_4BrMnP(C_6H_5)_2OH$] in 50 ml DME wird innerhalb 15 min zu einer solchen von 405 mg (1.1 mmol) $CH_2(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ in 30 ml DME getropft. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung sofort auf 0°C und zieht das Solvens i. Hochvak. ab. Der Rückstand wird mit 40 ml n-Heptan aufgenommen und die Lösung filtriert (D3). Nach Entfernen des n-Heptans i. Vak. bei 0°C erhält man einen gelben öligen Rückstand, der sich als ein Gemisch aus **5b** und $CH_3Mn(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$ ¹⁸⁾ erweist.

a) *Nachweis von 5b*: MS (70 eV): $m/e = 438$ (0.5%, M^+); 424 (1.3, $M - CH_2$); 396 (0.7, $M - CH_2, - CO$); 368 (2, $M - CH_2, - 2 CO$); 340 (7.8, $M - CH_2, - 3 CO$).

b) *Nachweis von $CH_3Mn(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$* : MS (70 eV): $m/e = 398$ (1.4%, M^+). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.95$ (d, $J = 12.3$ Hz; $POCH_3$); -0.09 (d, $J = 7.6$ Hz; $PMnCH_3$) [Lit.¹⁸⁾ (in $CDCl_3$): $\delta = 3.38$ (12.3); -0.49 (7.6)].

7. *Pentacarbonyl(diphenylphosphinylmethyl)mangan (6b)*: 128 mg (0.34 mmol) **1b** in 20 ml n-Heptan werden 30 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar ausgesetzt. Nach Öffnen des Autoklaven findet man kristallines **6b** in analysenreiner Form. Ausb. 120 mg (84%), Zers.-P. 138°C. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF): $\delta = 35.2$ (s). – MS (70 eV): $m/e = 410$ (2.9%, M^+).

$C_{18}H_{12}MnO_6P$ (410.2) Ber. C 52.71 H 2.95 Mn 13.39 Gef. C 52.80 H 2.79 Mn 13.13

Kristallstrukturen von 1b, 4b: Die Verbindungen kristallisieren aus n-Heptan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Für die Strukturbestimmungen wurden Kristalle mit den ungefähren Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm (**1b**) bzw. $0.1 \times 0.1 \times 0.3$ mm (**4b**) in je ein Markröhrchen abgefüllt. Die Gitterkonstanten betragen für **1b**: $a = 814.2(3)$, $b = 1055.8(3)$, $c = 2043.1(6)$ pm, $\beta = 100.94(3)^\circ$, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.473$ g/cm³, $V = 1.7244 \cdot 10^9$ pm³ und für **4b**: $a = 1079.9(3)$, $b = 1202.0(2)$, $c = 1570.0(8)$ pm, $\beta = 106.36(3)^\circ$, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.442$ g/cm³, $V = 1.9553 \cdot 10^9$ pm³.

Zur Auswertung der Strukturen wurden die Intensitäten von 1760 bzw. 1963 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu Θ -Werten von 55° (**1b**) bzw. 27° (**4b**) registriert. Ihre Lösung gelang mit den direkten Methoden und nachfolgenden Verfeinerungszyklen nach der Methode der klein-

Tab. 5. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und Temperaturparameter (in pm²) von **1b** und **4b**. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Verbindung 1b									
Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1)	-0,0632(6)	0,1816(5)	0,2947(2)	803(35)	982(40)	740(33)	0(28)	118(29)	57(30)
P(2)	0,0960(2)	0,2038(2)	0,3527(1)	712(13)	640(12)	674(12)	24(9)	207(10)	15(10)
Mn(3)	-0,0542(2)	0,2865(1)	0,4233(1)	786(8)	642(7)	753(8)	95(7)	344(6)	60(7)
C(4)	-0,1965(11)	0,2422(10)	0,3286(4)	693(56)	1057(70)	844(59)	56(54)	50(48)	269(55)
C(5)	-0,2261(12)	0,3481(8)	0,4602(4)	1108(71)	773(56)	925(60)	191(46)	477(55)	186(51)
C(6)	-0,1168(9)	0,1245(9)	0,4436(4)	609(49)	1095(68)	788(53)	-43(52)	261(42)	22(51)
C(7)	-0,0282(11)	0,4458(8)	0,3890(4)	1109(69)	814(59)	871(56)	-6(48)	566(52)	138(55)
C(8)	0,1091(11)	0,3013(7)	0,4957(4)	909(59)	588(45)	908(58)	-49(49)	291(48)	8(49)
C(5)	-0,3306(8)	0,3896(7)	0,4832(3)	1335(56)	1340(56)	1364(53)	292(44)	846(47)	450(47)
O(6)	-0,1609(8)	0,0253(6)	0,4528(3)	1221(53)	816(41)	1671(60)	249(42)	517(46)	-299(40)
O(7)	-0,0186(10)	0,5413(6)	0,3662(3)	1938(73)	718(39)	1591(59)	401(41)	1034(55)	265(47)
O(8)	0,2176(9)	0,3055(6)	0,5415(3)	1264(55)	1165(49)	1024(46)	-194(42)	84(41)	79(48)
C(9)	0,2419(9)	0,2980(7)	0,3163(3)	718(47)	640(45)	740(48)	197(42)	297(39)	137(43)
C(10)	0,2536(11)	0,2714(9)	0,2501(4)	785(58)	1018(69)	707(55)	53(49)	210(48)	138(52)
C(11)	0,3565(13)	0,3457(13)	0,2187(5)	856(68)	1477(104)	963(77)	214(71)	425(61)	95(68)
C(12)	0,4509(14)	0,4391(11)	0,2525(6)	931(78)	1140(89)	1241(92)	517(77)	615(74)	215(65)
C(13)	0,4412(12)	0,4658(9)	0,3175(7)	833(70)	772(65)	1490(105)	12(66)	374(74)	-149(55)
C(14)	0,3372(11)	0,3938(8)	0,3502(5)	956(63)	687(54)	1055(67)	-52(51)	484(56)	-85(50)
C(15)	0,1997(9)	0,0506(6)	0,3662(3)	680(49)	562(43)	616(43)	-45(35)	234(39)	-16(39)
C(16)	0,3561(11)	0,0411(8)	0,4042(4)	743(59)	650(57)	707(53)	-111(44)	125(46)	-55(50)
C(17)	0,4313(12)	-0,0744(9)	0,4184(4)	899(67)	809(63)	732(54)	-5(49)	261(50)	128(58)
C(18)	0,3478(14)	-0,1824(9)	0,3936(5)	1129(82)	629(62)	829(60)	107(51)	419(58)	288(65)
C(19)	0,1936(16)	-0,1725(9)	0,3552(6)	1295(95)	551(65)	1262(85)	-58(57)	297(74)	-43(66)
C(20)	0,1164(12)	-0,0592(9)	0,3414(5)	855(67)	839(68)	1008(68)	-130(53)	-76(57)	-132(58)
Verbindung 4b									
Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(1)	0,9309(7)	0,1597(6)	0,2208(5)	374(48)	422(54)	667(58)	16(44)	123(43)	20(41)
P(2)	0,7970(3)	0,2008(3)	0,1544(2)	375(18)	383(20)	434(21)	32(17)	173(17)	41(16)
Mn(3)	0,7889(2)	0,3753(2)	0,0950(1)	407(11)	398(11)	516(12)	98(12)	175(9)	73(11)
C(4)	1,0019(11)	0,4045(10)	0,1381(8)	709(89)	637(100)	581(88)	81(80)	390(73)	63(76)
C(5)	1,0958(11)	0,3045(11)	0,1594(9)	435(76)	546(93)	760(104)	-31(86)	324(75)	-79(77)
C(6)	1,1279(12)	0,2622(11)	0,2552(9)	486(86)	648(99)	793(109)	-117(85)	290(82)	-223(80)
C(7)	1,0126(11)	0,2317(11)	0,2849(8)	446(79)	646(101)	456(87)	57(79)	-99(70)	30(81)
C(8)	0,6159(12)	0,3655(11)	0,0523(8)	417(81)	600(90)	760(99)	-47(83)	226(78)	-81(83)
C(9)	0,8301(12)	0,3137(10)	0,0003(9)	583(85)	399(84)	700(110)	25(79)	178(80)	84(89)
C(10)	0,7879(12)	0,5117(12)	0,0484(7)	685(94)	755(103)	319(74)	203(77)	219(69)	196(87)
C(11)	0,7917(13)	0,4377(11)	0,2011(9)	668(95)	480(93)	531(100)	90(80)	188(88)	38(77)
O(8)	0,5060(9)	0,3589(8)	0,0243(6)	499(56)	989(79)	997(79)	118(67)	181(58)	79(64)
O(9)	0,8649(9)	0,2775(8)	-0,0566(6)	995(78)	1023(84)	756(77)	-114(63)	513(63)	219(66)
O(10)	0,7852(8)	0,5985(7)	0,0159(6)	797(68)	640(69)	812(71)	422(58)	150(55)	95(58)
O(11)	0,8014(9)	0,4768(7)	0,2685(6)	727(68)	630(67)	689(74)	-76(58)	164(63)	64(53)
C(12)	0,6828(7)	0,1679(6)	0,2173(5)	243(59)	321(65)	367(67)	-136(54)	-49(51)	2(52)
C(13)	0,6891(7)	0,0613(6)	0,2534(5)	615(85)	477(84)	536(89)	11(71)	236(72)	-11(76)
C(14)	0,6051(7)	0,0310(6)	0,3026(5)	683(98)	678(109)	545(93)	32(83)	178(79)	-66(83)
C(15)	0,5149(7)	0,1073(6)	0,3157(5)	492(82)	1045(121)	430(76)	39(85)	226(86)	-230(87)
C(16)	0,5087(7)	0,2139(6)	0,2796(5)	737(96)	865(112)	816(112)	130(90)	338(88)	11(98)
C(17)	0,5926(7)	0,2442(6)	0,2304(5)	518(84)	625(98)	700(94)	33(82)	327(72)	-27(72)
O(8)	0,7725(7)	0,0874(8)	0,0743(5)	371(67)	448(79)	354(73)	42(56)	29(60)	-47(61)
C(19)	0,8693(7)	0,0094(8)	0,0774(5)	677(103)	740(105)	557(96)	105(82)	186(89)	208(85)
C(20)	0,8493(7)	-0,0752(8)	0,0142(5)	1396(147)	750(112)	413(94)	-126(79)	384(99)	156(115)
C(21)	0,7324(7)	-0,0818(8)	-0,0522(5)	1023(124)	640(111)	768(112)	-373(94)	388(103)	-196(97)
C(22)	0,6355(7)	-0,0038(8)	-0,0554(5)	851(122)	981(131)	1012(132)	-577(106)	265(109)	-358(105)
C(23)	0,6555(7)	0,0808(8)	0,0079(5)	505(87)	664(100)	764(104)	-109(79)	-17(78)	-11(81)

sten Fehlerquadrate²⁸), wobei zunächst die Mangan- und Phosphor- sowie einige Kohlenstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Lage der übrigen Atome wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Die Struktur von **1b** wurde mit anisotropen Temperaturparametern und Einheitsgewichten bis zu $R = 0.062$ verfeinert. Trotz Einführung anisotroper Temperaturparameter sank der R -Wert bei **4b** infolge der ungünstigen Kristallabmessungen nicht unter 0.142. Eine Ge-

wichtung der Reflexe mit dem Faktor 0.002 führte zu $R = 0.137$ und $R_w = 0.084$. Die Struktur-faktoren wurden mit Atomformfaktoren für neutrale Atome²⁹ und den in Tab. 5 angegebenen Atomparametern berechnet. Listen mit den beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Struktur-faktoren können bei den Autoren angefordert werden.

- 1) VIII. Mitteil.: E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, im Erscheinen; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Erscheinen.
- 2) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **89**, 75 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 73 (1977).
- 3) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **165**, 253 (1979).
- 4) S. J. McLain, C. D. Wood und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4558 (1979).
- 5) R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 1 (1979).
- 6) R. B. King, A. D. King jr., M. Z. Iqbal und C. C. Frazier, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1687 (1978).
- 7) R. Frazer, B. M. Bird, S. A. Bezman, I. R. Shapley, R. White und J. A. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 597 (1973); M. J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 376.
- 8) R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Organomet. Chem.* **161**, 371 (1978).
- 9) B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 105 (1979).
- 10) C. P. Casey und H. E. Tuinstra, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2270 (1978).
- 11) N. Calderon, J. P. Lawrence und E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 449 (1979).
- 12) J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5099 (1979).
- 13) R. H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7418 (1978); **99**, 3863 (1977).
- 14) P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 52.
- 15) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Angew. Chem.* **91**, 569 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 535 (1979).
- 16) E. Lindner und H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* **92**, 70 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980).
- 17) E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980).
- 18) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 1296 (1978).
- 19) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Chem. Ber.* **114**, 810 (1981).
- 20) C. P. Casey und R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3554 (1971).
- 21) E. Lindner und W.-P. Meier, *J. Organomet. Chem.* **114**, 67 (1976).
- 22) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
- 23) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 65 (1978).
- 24) D. Fenske, *Chem. Ber.* **112**, 363 (1979).
- 25) H. M. Seip und R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3431 (1970).
- 26) E. Lindner und G. Funk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 27) H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 260 (1968).
- 28) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976; Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.
- 29) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **24**, 321 (1968).

[162/80]